

PRODUCTION OF GRANULAR TANTALUM OXIDE OR NIOBIUM OXIDE

Patent number: JP7101726
Publication date: 1995-04-18
Inventor: KOBAYASHI JUNTARO; others: 03
Applicant: MITSUI MINING & SMELTING CO LTD
Classification:
- international: C01G33/00; C01G35/00
- european:
Application number: JP19930274817 19931007
Priority number(s):

Abstract of JP7101726

PURPOSE: To obtain tantalum oxide or niobium oxide having a desired particle diameter, fluorine content and BET by controlling the conc. of fluorine in a filtrate after cleaning.

CONSTITUTION: In this method of producing the granular tantalum oxide and niobium oxide by settling tantalum hydroxide or niobium hydroxide by the addition of ammonia into a solution of tantalum fluoride or niobium fluoride, cleaning and firing the precipitate, the particle diameter, the BET specific surface area and the fluorine content of the granular tantalum oxide or niobium oxide are controlled by cleaning the precipitate until the fluorine content in the filtrate after cleaning is within the prescribed range.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-101726

(43) 公開日 平成7年(1995)4月18日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| C 0 1 G 33/00 | A | | | |
| 35/00 | D | | | |

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 8 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平5-274817 | (71) 出願人 | 000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 |
| (22) 出願日 | 平成5年(1993)10月7日 | (72) 発明者 | 小林 純太郎 福岡県大牟田市草木43-7 |
| | | (72) 発明者 | 川原 寿一 福岡県大牟田市草木28-1 |
| | | (72) 発明者 | 木下 正典 福岡県大牟田市馬込町1-83-2 |
| | | (72) 発明者 | 砂原 光裕 福岡県大牟田市歴木1818 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 山下 稔平 |

(54) 【発明の名称】 粒状酸化タンタル又は酸化ニオブの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 弗化タンタル又は弗化ニオブの溶液にアンモニアを加えて水酸化タンタル又は水酸化ニオブを沈殿させ、該沈殿物を洗浄し、その後焼成処理することからなる粒状酸化タンタル又は酸化ニオブの製造方法において、その沈殿物の洗浄を洗浄後の濾液中の弗素濃度が所定の範囲になるまで実施することにより粒状酸化タンタル又は酸化ニオブの粒径、BET、弗素含量を制御する、粒状酸化タンタル又は酸化ニオブの製造方法。

【効果】 洗浄後の濾液中の弗素濃度をチェックことにより、所望の粒径、弗素含量、BETを有する酸化タンタル又は酸化ニオブを得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 弗化タンタル又は弗化ニオブの溶液にアンモニアを加えて水酸化タンタル又は水酸化ニオブを沈殿させ、該沈殿物を洗浄し、その後焼成処理することからなる粒状酸化タンタル又は酸化ニオブの製造方法において、その沈殿物の洗浄を洗浄後の濾液中の弗素濃度が所定の範囲になるまで実施することにより粒状酸化タンタル又は酸化ニオブの粒径、BET、弗素含量を制御することを特徴とする粒状酸化タンタル又は酸化ニオブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はセラミック分野、単結晶分野、光学ガラス分野等で使用される酸化タンタル又は酸化ニオブの製造方法に関し、より詳しくは所定の粒径、BET、弗素含量を有する酸化タンタル又は酸化ニオブの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、酸化タンタル又は酸化ニオブの製造方法として、タンタル化合物又はニオブ化合物の溶液にアンモニア、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、又はCO₂含有アルカリを添加して水酸化タンタル又は水酸化ニオブを沈殿させ、該沈殿物を焼成処理することからなる酸化タンタル又は酸化ニオブの製造方法は公知である（例えば、特公昭49-30354号公報、特開昭51-10197号公報、特開平1-115820号公報、特開平1-176226号公報）。

【0003】重炭酸アンモニウムを用いて水酸化タンタル又は水酸化ニオブの沈殿物を生成させる場合には、一般的には、その沈殿物の粒子（一次粒子）が大きくなり、これを焼成すると、その一次粒子が凝集して（粒子の異常成長を起して）更に大きな二次粒子を生成し、この二次粒子を解砕しても（粉砕ではない）、解砕後の生成酸化物のBETは0.2～0.5m²/g、ブレンは7～20μmとなるにすぎない。一方、アンモニアを用いて沈殿物を生成させる場合には、一般に、焼成、解砕後のその生成酸化物のBETは2～3m²/g、ブレンは7～10μmとなるにすぎない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】生成酸化タンタル又は酸化ニオブ中の残留弗素が少ない方が好ましいことは当然であるが、酸化タンタル又は酸化ニオブのユーザはこれらの使用に際して、各種の反応に対する反応性、液体中での分散性が良好であり、誘電体に用いた場合にその誘電特性が良好になるものを求めており、このような要求から粒径が小さく且つBETがなるべく大きい粒状酸化タンタル又は酸化ニオブが要望されている。更に、焼成の際に異常焼結を起したような粒子は当然好ましくない。また原料コストの面から考慮すれば炭酸アンモニウム系統のものをを用いるよりもアンモニアを用いる方が

有利である。

【0005】本発明はこのような従来技術の課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は残留弗素が少なく、粒径が小さく且つBETがなるべく大きい所定の粒径、BET、弗素含量を有する酸化タンタル又は酸化ニオブの製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の課題を解決するために種々検討を重ねた結果、弗化タンタル又は弗化ニオブの溶液（弗酸又は砒酸等の有機酸溶液）にアンモニアを加えて得た水酸化タンタル又は水酸化ニオブ沈殿物を洗浄した際の該洗浄済沈殿物中の弗素濃度と洗浄後の濾液中の弗素濃度との間に相関関係があること、得られた水酸化タンタル又は水酸化ニオブ沈殿物中のF濃度が低いと乾燥、焼成において固結を起し易く、逆にF濃度が比較的高いと乾燥、焼成において固結が緩和されること、従って、その沈殿物の洗浄を洗浄後の濾液中の弗素濃度が所定の範囲になるまで実施してその生成水酸化物中の弗素濃度を調節することによって沈殿物の一次粒子径や、生成酸化タンタル又は酸化ニオブの粒径、BETをコントロールすることができることを見出し、本発明に到達した。

【0007】即ち、本発明の粒状酸化タンタル又は酸化ニオブの製造方法は、弗化タンタル又は弗化ニオブの溶液にアンモニアを加えて水酸化タンタル又は水酸化ニオブを沈殿させ、該沈殿物を洗浄し、その後焼成処理することからなる粒状酸化タンタル又は酸化ニオブの製造方法において、その沈殿物の洗浄を洗浄後の濾液中の弗素濃度が所定の範囲になるまで実施することにより粒状酸化タンタル又は酸化ニオブの粒径、BET、弗素含量を制御することを特徴とする。

【0008】弗化タンタル又は弗化ニオブの溶液にアンモニアを加えて水酸化タンタル又は水酸化ニオブを沈殿させ、該沈殿物を洗浄して該沈殿物中の弗素濃度を低減させるのであるが、本発明者等の実施した多数の実験により、弗化タンタル又は弗化ニオブの溶液にアンモニアを加えて得た水酸化タンタル又は水酸化ニオブ沈殿物を洗浄した際の該洗浄済沈殿物中の弗素濃度と洗浄後の濾液中の弗素濃度との間に相関関係があることが見出された。沈殿物中の弗素濃度を測定することは、一般的には時間がかかるため生産工程に適用するには難がある。しかし、液体中の弗素濃度の測定は容易である。従って、洗浄後の濾液中の弗素濃度を測定することによって沈殿物中の弗素濃度を推定することは生産工程に適用するのに好都合である。

【0009】また、本発明者等の実施した多数の実験により、沈殿物中の弗素が焼成の際に焼結を促進したり抑制したりするので、その生成水酸化物中の弗素濃度を調節することによってその後の焼成の際の粒子の異常成長を防止することができ、生成酸化タンタル又は酸化ニオブ

ブの粒径をコントロールすることができるが見出された。

【0010】以下に実施例に基づいて本発明及びその効果を一層詳しく説明する。

【0011】

【実施例】

実施例1

ニオブの弗酸溶液にアンモニア水を添加して水酸化ニオブの沈殿物を生成させた。この沈殿物を小分けし、それぞれ種々の程度に洗浄し、濾過した。その洗浄後の濾液中の弗素濃度（イオンメーターでの測定値）、濾残を1*

* 30℃で乾燥した後の水酸化ニオブ中の弗素濃度及びその水酸化ニオブ粒子のBETはそれぞれ表1に示す通りであった。これらの水酸化ニオブを765℃で焼成し、解砕して得た酸化ニオブ中の弗素濃度及びその酸化ニオブ粒子のBET、ブレーン（空気透過方式で測定した全粒子の平均粒径）、 D_{50} （粒度分布50%に相当する粒子径、マイクロ・トラック法による値）及び+325Mの量（超音波で1分間分散させた後の325メッシュ湿式篩上残分）は表1に示す通りであった。

【0012】

【表1】

| 洗浄回数 | 濾液のF濃度 ppm | 沈殿物の | | 生成酸化物の | | | | |
|------|---------------|----------|--------------------------|------------|--------------------------|------------|----------------|------------|
| | | F濃度 % | BET m ² /g | F濃度 ppm | BET m ² /g | ブレーン μm | D_{50} μm | +325M % |
| 0回 | 19200 | 9.9 | 9.2 | 130 | 6.9 | 0.74 | 1.10 | 19.26 |
| 1回 | 7700 | 6.6 | 67 | 60 | 9.2 | 0.53 | 1.04 | 2.58 |
| 2回 | 4200 | 2.8 | 90 | 30 | 9.8 | 0.46 | 0.61 | 0.10 |
| 3回 | 2900 | 0.91 | 00 | <1 | 9.3 | 0.48 | 0.86 | 0.47 |
| 4回 | 1750 | 0.39 | 04 | <1 | 9.1 | 0.48 | 0.95 | 0.08 |
| 5回 | 1350 | 1.1 | 93 | <1 | 8.4 | 0.50 | 0.96 | 0.37 |
| 6回 | 970 | 0.75 | 98 | <1 | 7.5 | 0.52 | 0.96 | 0.07 |
| 7回 | 540 | 0.45 | 15 | <1 | 6.9 | 0.56 | 1.01 | 0.34 |
| 8回 | 300 | 0.09 | 14 | <1 | 6.2 | 0.61 | 1.01 | 4.49 |
| 9回 | 230 | 0.13 | 03 | <1 | 6.1 | 0.64 | 1.01 | 7.81 |

【0013】表1のデータから明らかなように、ニオブの弗酸溶液にアンモニアを加えて水酸化ニオブを沈殿させ、該沈殿物を洗浄し、その後焼成、解砕処理することからなる酸化ニオブの製造方法において、その洗浄を洗浄後の濾液中の弗素濃度が約3000ppm以下になるまで（即ち、沈殿物中の弗素濃度が0.9%以下になるまで）洗浄することにより焼成後の生成酸化物中の弗素濃度を10ppm以下に、殊に1ppm以下にすることができ、またその洗浄を洗浄後の濾液中の弗素濃度が500ppm以上である程度に（即ち、沈殿物中の弗素濃度が0.2%以上である程度に）洗浄することにより焼成後の生成酸化物の粒子の異常成長を防止することができる。逆に、洗浄後の濾液中の弗素濃度が400ppm以下になるまで（即ち、沈殿物中の弗素濃度が0.2%以下になるまで）洗浄することにより焼成の際に焼結粒子を生じさせることもできる。

【0014】表1のデータから、洗浄後の濾液中の弗素

濃度と洗浄済沈殿物中の弗素濃度との関係をグラフに示すと図1に示す通りである。図1からも明らかなように洗浄後の濾液中の弗素濃度と洗浄済沈殿物中の弗素濃度とは明確な相関関係を有しており、従って洗浄後の濾液中の弗素濃度を測定することによって洗浄済沈殿物中の弗素濃度を明確に推定することができる。洗浄後の濾液中の弗素濃度と焼成後の酸化物のBETとの関係をグラフに示すとそれぞれ図2に示す通りである。図2からも明らかなように、洗浄後の濾液中の弗素濃度が2000~10000ppmの範囲になるまで洗浄することにより焼成後の酸化物のBETを大きくすることができる。洗浄後の濾液中の弗素濃度と焼成後の酸化物のブレーン、マイクロ・トラック D_{50} 、又は+325Mとの関係をグラフに示すとそれぞれ図3、図4及び図5に示す通りである。図3~図5、特に図5からも明らかなように、洗浄後の濾液中の弗素濃度が500~3000ppmの範囲になるまで（即ち、沈殿物中の弗素濃度が0.

2～0.9%の範囲になるまで)洗浄することにより焼成後の酸化物の粒径をコントロールすることができ、酸化物の99.5%以上を-325メッシュとすることができる。

【0015】実施例2

タンタルの弗酸溶液にアンモニア水を添加して水酸化タンタルの沈殿物を生成させた。この沈殿物を小分けし、それぞれ種々の程度に洗浄し、濾過した。その洗浄後の*

*濾液中の弗素濃度、濾残を130℃で乾燥した後の水酸化タンタル中の弗素濃度はそれぞれ表1に示す通りであった。これらの水酸化タンタルを1000℃で焼成し、解砕して得た酸化タンタル中の弗素濃度及びその酸化タンタル粒子のBET、ブレーン、D₅₀、D₉₀及び+325Mの量は表2に示す通りであった。

【0016】

【表2】

| 洗浄回数 | 濾液のF濃度 ppm | 沈殿物のF濃度 % | 生成酸化物の | | | | | |
|------|---------------|--------------|------------|--------------------------|------------|-----------------------|-----------------------|------------|
| | | | F濃度 ppm | BET m ² /g | ブレーン μm | D ₅₀ μm | D ₉₀ μm | +325M % |
| 0回 | 19500 | 11.7 | 3900 | 5.23 | 0.93 | 1.50 | 3.61 | 31.0 |
| 1回 | 6500 | 5.6 | 2700 | 2.83 | 0.71 | 1.25 | 2.96 | 1.0 |
| 2回 | 4100 | 3.3 | 980 | 2.95 | 0.62 | 0.95 | 2.35 | 25.8 |
| 3回 | 2700 | 1.7 | 450 | 3.72 | 0.69 | 0.89 | 2.13 | 37.5 |
| 4回 | 1100 | 0.75 | 180 | 4.00 | 0.72 | 0.86 | 2.05 | 40.3 |
| 5回 | 440 | 0.24 | 40 | 4.03 | 0.61 | 0.93 | 2.28 | 34.4 |
| 6回 | 170 | 0.06 | 10 | 4.02 | 0.64 | 0.93 | 2.22 | 39.3 |

【0017】表2のデータから、洗浄後の濾液中の弗素濃度と洗浄済沈殿物中の弗素濃度との関係をグラフに示すと図6に示す通りである。図6からも明らかなように洗浄後の濾液中の弗素濃度と洗浄済沈殿物中の弗素濃度とは明確な相関関係を有しており、従って洗浄後の濾液中の弗素濃度を測定することによって洗浄済沈殿物中の弗素濃度を明確に推定することができる。洗浄後の濾液中の弗素濃度と焼成後の酸化物のBETとの関係をグラフに示すとそれぞれ図7に示す通りである。洗浄後の濾液中の弗素濃度と焼成後の酸化物のブレーン、マイクロ・トラックD₅₀、又は+325Mとの関係をグラフに示すとそれぞれ図8、図9及び図10に示す通りである。図8～図10からも明らかなように、洗浄後の濾液中の弗素濃度が500～3000ppmの範囲になるまで洗浄することにより焼成後の酸化物の粒径を小さくコントロールすることができる。

【0018】

【発明の効果】本発明の製造方法において洗浄後の濾液中の弗素濃度をチェックすることにより、所望の粒径、弗素含量、BETを有する酸化タンタル又は焼成タンタルを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】洗浄後の濾液中の弗素濃度と洗浄済沈殿物中の弗素濃度との関係を示すグラフである。

【図2】洗浄後の濾液中の弗素濃度と焼成後の酸化物のBETとの関係を示すグラフである。

【図3】洗浄後の濾液中の弗素濃度と焼成後の酸化物のブレーンとの関係を示すグラフである。

【図4】洗浄後の濾液中の弗素濃度と焼成後の酸化物のマイクロ・トラックD₅₀との関係を示すグラフである。

【図5】洗浄後の濾液中の弗素濃度と焼成後の酸化物の+325Mとの関係を示すグラフである。

【図6】洗浄後の濾液中の弗素濃度と洗浄済沈殿物中の弗素濃度との関係を示すグラフである。

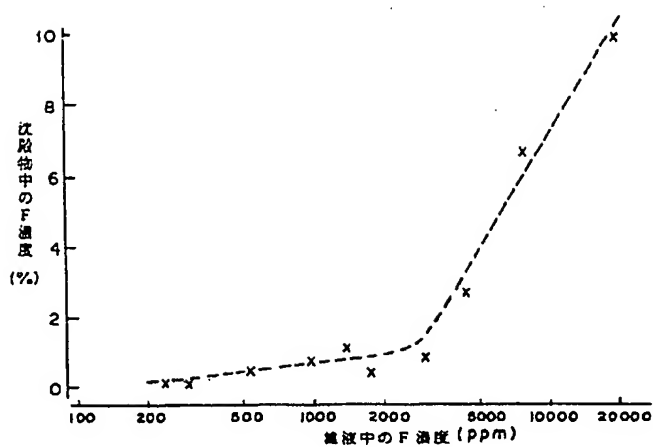
【図7】洗浄後の濾液中の弗素濃度と焼成後の酸化物のBETとの関係を示すグラフである。

【図8】洗浄後の濾液中の弗素濃度と焼成後の酸化物のブレーンとの関係を示すグラフである。

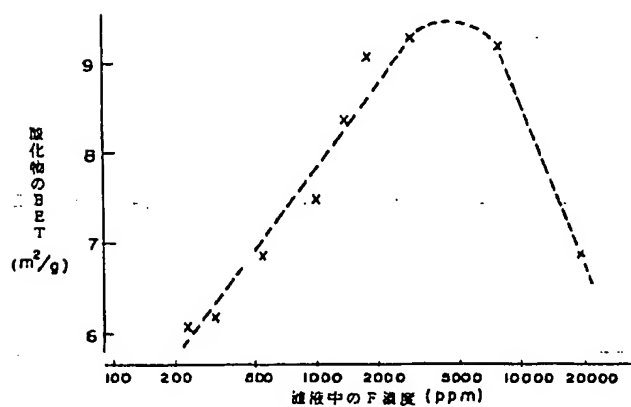
【図9】洗浄後の濾液中の弗素濃度と焼成後の酸化物のマイクロ・トラックD₅₀との関係を示すグラフである。

【図10】洗浄後の濾液中の弗素濃度と焼成後の酸化物の+325Mとの関係を示すグラフである。

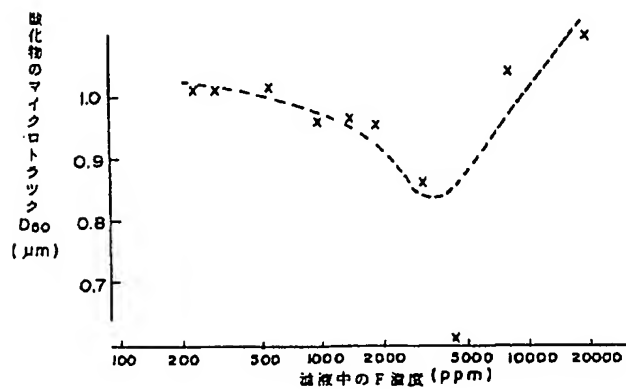
【図1】



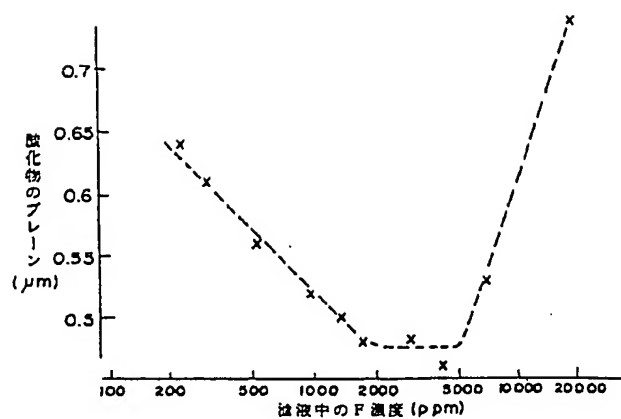
【図2】



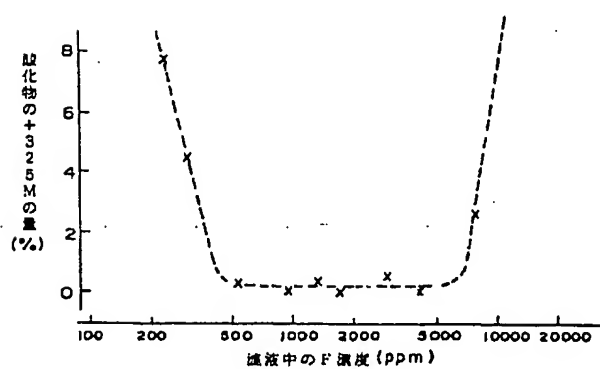
【図4】



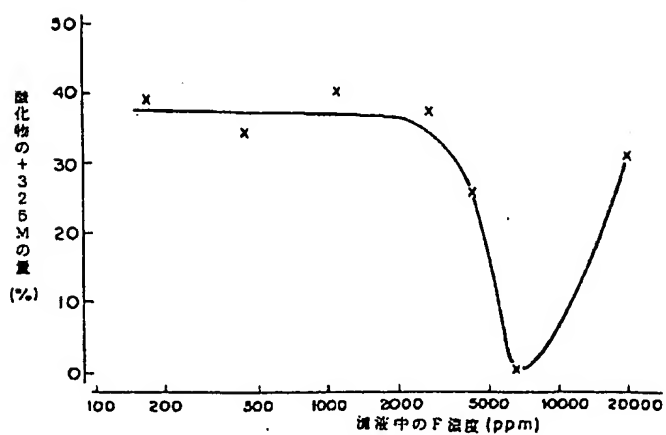
【図3】



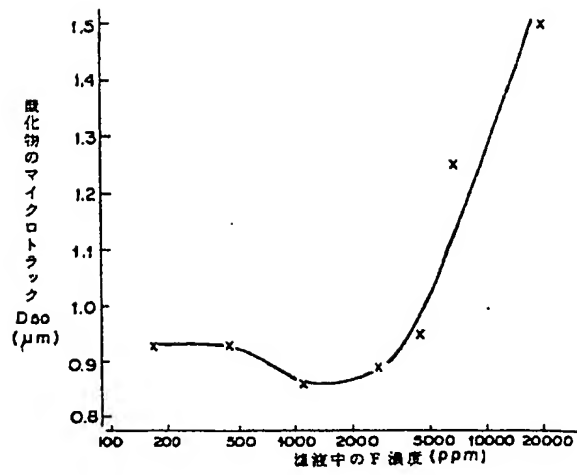
【図5】



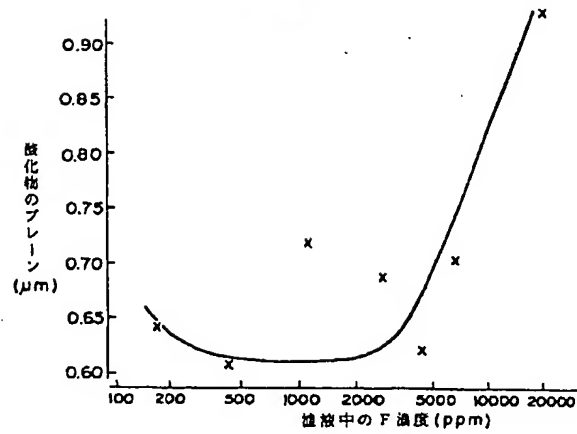
【図6】



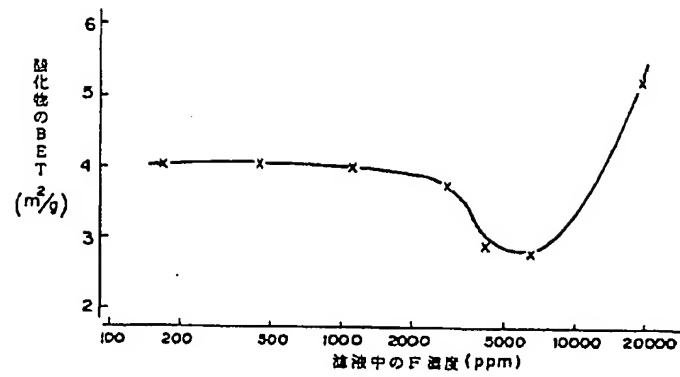
【図7】



【図8】



〔図9〕



〔図10〕

